

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/087802 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 9/06, [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).  
B60C 1/00, C08K 3/04, 5/17
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003760 (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区 霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ: 特願 2003-090119 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区 京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三上 智志 (MIKAMI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 藤野 健太郎 (FUJINO, Kentaro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 小澤 洋一 (OZAWA, Yoichi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 鈴木 朗 (SUZUKI, Akira)
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION CONTAINING MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition which has high interaction between the rubber component and carbon black, has satisfactory wearing resistance, and is highly reduced in heat buildup (has low hysteresis loss). The rubber composition is characterized by comprising (A) 100 parts by mass of a rubber ingredient comprising at least 10 mass % conjugated diene polymer having a polymer chain having at least one functional group selected from the group consisting of specific substituted amino groups and specific cyclic amino groups, (B) at least 20 parts by mass of carbon black, and (C) up to 1.0 part by mass of a polycyclic aromatic compound (PCA).

(57) 要約: 本発明は、ゴム成分とカーボンブラックとの相互作用が高く、良好な耐摩耗性と優れた低発熱性（低ヒステリシロス性）を有するゴム組成物に関し、より詳しくは、(A) 特定の置換アミノ基及び環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分 100 質量部に対して、(B) カーボンブラックを 20 質量部以上および (C) 多環芳香族化合物 (PCA) が 1.0 質量部以下であることを特徴とするゴム組成物に関するものである。

## 明 細 書

## 変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤ

5      技術分野

本発明は、変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びタイヤに関する。  
さらに詳しくは、本発明は、カーボンブラックとの相互作用を高め、良好な耐摩  
耗性を有すると共に、特に優れた低発熱性（低ヒステリシスロス性）を有する変  
性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びそれを適用した重荷重用タイヤに  
10      関するものである。

背景技術

従来、ゴム補強用充填材としては、カーボンブラックが多用されている。これ  
は、カーボンブラックが他の充填材に比べて、高い補強性と優れた耐摩耗性を付  
与しうるからである。一方、近年の省エネルギーの社会的な要請及び環境問題へ  
15      の関心の高まりによって、自動車の低燃費化、それに伴いタイヤ用ゴム組成物の  
低発熱化に関する要望も益々高まってきている。その手段として、カーボンブラ  
ックの充填量減量、あるいは大粒径のカーボンブラックの使用が考えられるが、  
いずれの場合も、補強性、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性が低下するのを免  
20      れないことが知られている。他方、低発熱性と湿潤路面でのグリップ性を両立さ  
せる充填材として、含水ケイ酸（湿式シリカ）が知られており（例えば、特開平  
3－252431号公報、特開平6－248116号公報、特開平7－7036  
9号公報、特開平8－245838号公報、特開平8－337687号公報参照）、  
数多くの研究開発がなされている。

25      しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合によ  
り粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカ粒子の分散を良くするため

に混練時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカ粒子の分散が不十分  
なためゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押出しなどの加工性に劣るなどの  
欠点を有していた。さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、加硫促進  
5 剤として使用される塩基性物質を吸着し、ゴム組成物の加硫が十分に行われず、  
弾性率が上がらないという欠点を有していた。上記欠点を改良するために、シラ  
ンカップリング剤が開発されたが、依然として、シリカ粒子の分散は十分なレベ  
ルに達しておらず、特に、工業的に良好なシリカ粒子の分散を得ることは困難で  
あった。

ところで、発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、ゴム組成物に使  
10 用する充填材の分散性を高める技術開発が数多くなされてきた。その中でも特に、  
有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体、特にスチ  
レンーブタジエン共重合体の重合活性末端を充填材と相互作用を持つ官能基にて  
修飾する方法が、最も一般的になりつつある。そして、前記した事情から、補強  
用充填材としてカーボンブラックを用いた系について、この技術を適用すること  
15 が種々試みられている。

例えば、補強用充填材にカーボンブラックを用い、重合活性末端を四塩化錫な  
どの錫化合物にて修飾する方法（例えば、特公平５－８７５３０号公報参照）、同  
様にカーボンブラックを用い、重合活性両末端を錫化合物にて修飾する方法（例  
えば、特開平６－４９２７９号公報参照）、同様にカーボンブラックを用い、重合  
20 活性末端にアミノ基を導入する方法（例えば、特開昭６２－２０７３４２号公報、  
特開平６－１９９９２３号公報、特開平８－２３１６５８号公報、特開平８－２  
２５６０４号公報参照）などが挙げられる。

しかながら、上記特許文献に見られる改良の多くは、スチレンーブタジエン共  
重合体に関して検討されたものであり、該共重合体は、低発熱性に関して改良効  
25 果は認められるが、重荷重用タイヤのトレッド等に適用する場合は、低発熱性  
に関して未だ充分であるとは言えない。

また、従来より、低発熱性及び耐摩耗性を改良するために、コバルト、ニッケル、ネオジム触媒から得られる高シスーポリブタジエンゴムが例えば天然ゴムとの併用などで使用されてきたが、特に、低発熱性に関しては、上記同様、未だ不十分であり、市場の要求を満足するためには、更なる改良が必要である。

5

### 発明の開示

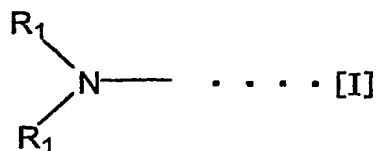
本発明は、このような状況下で、カーボンブラックとの相互作用を高め、良好な耐摩耗性有すると共に、特に優れた低発熱性（低ヒステリシスロス性）を有するゴム組成物を与える変性共役ジエン系重合体を用いた上記特性を有するゴム組成物及びタイヤ、特に、重荷重用タイヤを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、ゴム組成物中に少なくとも一つの特定のアミノ基からなる官能基及び錫-炭素結合を分子末端又は鎖中に持つ多官能性共役ジエン系重合体、特に多官能性低シスーポリブタジエンゴムと、充填剤として高級カーボンブラックを配合し、軟化剤に由来するPCA含量を低く抑制することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

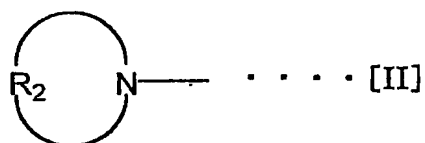
すなわち、本発明は、

(1) (A) 一般式 [I]



(式中、各々の $R_1$ は、独立して、1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表される置換アミノ基、及び一般式 [II]



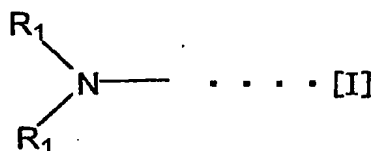
(式中、 $\text{R}_2$ は、3～16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシまたはN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)

- で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B)カーボンブラックを20質量部以上および(C)多環芳香族化合物(PCA)が1.0質量部以下であることを特徴とする変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物、
- (2) 前記共役ジエン系重合体が、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体またはブタジエンの単独重合体である上記(1)のゴム組成物、
- (3) ブタジエン部のビニル結合量が、25%以下である上記(2)のゴム組成物、
- (4) 共重合体成分であるビニル芳香族化合物の結合量が、10質量%以下である上記(2)又は(3)のゴム組成物、
- (5) 共重合体成分であるビニル芳香族化合物が、スチレンである上記(2)～(4)のゴム組成物、
- (6) 共役ジエン系重合体がポリブタジエンである上記(2)又は(3)のゴム組成物、
- (7) 共役ジエン系重合体のガラス転移温度( $T_g$ )が、 $-50^\circ\text{C}$ 以下である上記(1)～(6)のゴム組成物、
- (8) 前記[I]式の $\text{R}_1$ が、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル又はイソブチルである上記(1)～(7)のゴム組成物、
- (9) 前記[II]式の $\text{R}_2$ が、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチ

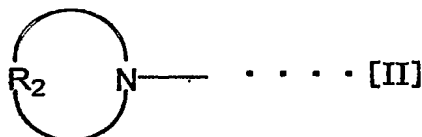
レン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン又はヘキサデカメチレンである上記(1)～(7)のゴム組成物、

(10) (D) 炭化水素溶媒中で1,3-ブタジエンを主とする1種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、そして一般式 (AM) Li (Q) ,

- 5 [式中、yは、0または約0.5から3であり、Qは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、AMは、一般式 [I]



(式中、R<sub>1</sub>は、前記に同じ) 又は一般式 [II]



10

(式中、R<sub>2</sub>は、前記に同じ) である]

で表されるリチオアミン、または前記(D)と(E)有機アルカリ金属化合物の混合物を主たる重合開始剤として用いて上記モノマーを重合させ、前記共役ジエン系重合体とした上記(1)～(9)のゴム組成物、

- 15 (11) さらに、前記共役ジエン系重合体が、カップリング剤 (R<sub>3</sub>)<sub>a</sub> Z X<sub>b</sub> [ここで、Zは錫またはケイ素であり、R<sub>3</sub>は1から20個の炭素原子を有するアルキル、3から20個の炭素原子を有するシクロアルキル、6から20個の炭素原子を有するアリール、および7から20個の炭素原子を有するアラルキルから成る群から選択され、Xは塩素または臭素であり、aは0から3であり、bは1
- 20 から4であるが、ここで、a + b = 4である] から誘導される少なくとも1種の錫-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有する上記(1)～(10)のゴム組成物、

(12) 前記共役ジエン系共重合体を含むゴム成分100質量部中に、天然ゴ

ム及び／又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含む上記(1)～(11)のゴム組成物、

(13) 前記(B)成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)～(12)のゴム組成物、

5 (14) 前記(C)成分であるPCAが軟化剤由来のものである上記(1)～(13)のゴム組成物、

(15) 加硫後のゴム組成物のアセトンクロロホルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20質量%以下である上記(1)～(14)のゴム組成物、

10 (16) 上記(1)～(15)のゴム組成物を適用したことを特徴とするタイヤ、

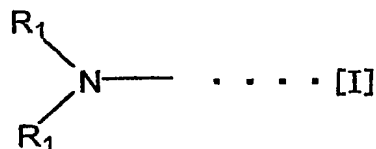
(17) 前記ゴム組成物をトレッドに適用した上記(16)のタイヤ、及び

(18) 前記タイヤが重荷重用タイヤである上記(16)又は(17)のタイヤ、

15 を提供するものである。

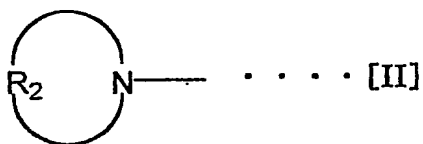
#### 発明を実施するための最良の態様

先ず、本発明のゴム組成物は、(A)一般式 [I]



20 (式中、各々の $R_1$ は、独立して、1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表される置換アミノ基、及び一般式 [II]



(式中、R<sub>2</sub>は、3～16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシまたはN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)

で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B)カーボンブラックを20質量部以上および(C)多環芳香族化合物(PCA)を1.0質量部以下含有することを特徴とする。

本発明のゴム組成物に用いられる共役ジエン系重合体の官能基である式[I]で示される置換アミノ基は、式中のR<sub>1</sub>基が1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基であれば特に制限はないが、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル及びイソブチルなどが好ましい例として挙げられる。式[I]中の各々のR<sub>1</sub>は同じものであっても異なったものでもよい。

さらに、本発明のゴム組成物に用いられる共役ジエン系重合体の官能基である式[II]で示される環状アミノ基は、式中のR<sub>2</sub>基が、3から16個のメチレン基を有する二価のアルキレン、置換アルキレン、オキシまたはN-アルキルアミノ-アルキレン基であれば特に制限はない。

ここで置換アルキレン類には一置換から八置換されているアルキレン類が含まれる。好適な置換基は1から約12個の炭素原子を有する線状もしくは分枝アルキル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、アリールおよびアラルキルである。好ましいR<sub>2</sub>基としては、トリメチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン及びヘキサデカメチレンなどがあげられる。

また、該環状および二環状アミン類のアルキル、シクロアルキル、アリールお

よびアラルキル置換体を含む環状アミン類の有用な例は数多く存在しており、これらに限定するものでないが、2-(2-エチルヘキシル)ピロリジン; 3-(2-プロピル)ピロリジン; 3, 5-ビス(2-エチルヘキシル)ピペリジン; 4-フェニルピペリジン; 7-デシル-1-アザシクロトリデカン; 3, 3-ジメチル-1-アザシクロテトラデカン; 4-ドデシル-1-アザシクロオクタン; 4-(2-フェニルブチル)-1-アザシクロオクタン; 3-エチル-5-シクロヘキシル-1-アザシクロヘプタン; 4-ヘキシル-1-アザシクロヘプタン; 9-イソアミル-1-アザシクロヘプタデカン; 2-メチル-1-アザシクロヘプタデセ-9-エン; 3-イソブチル-1-アザシクロドデカン; 2-メチル-7-*t*-ブチル-1-アザシクロドデカン; 5-ノニル-1-アザシクロドデカン; 8-(4'-メチルフェニル)-5-ペンチル-3-アザビシクロ[5.4.0]ウンデカン; 1-ブチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン; 8-エチル-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン; 1-プロピル-3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン; 3-(*t*-ブチル)-7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン; 1, 5, 5-トリメチル-3-アザビシクロ[4.4.0]デカンなどが挙げられる。

また、二置換アミノ基及び環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体（今後、変性共役ジエン系重合体ということがある）を、本発明のゴム組成物におけるゴム成分中に10質量%以上配合することが必要である。該変性共役ジエン系重合体を10質量%配合することで優れた低発熱性を得ることができる。好ましくは、20～80質量%、さらに好ましくは30～65質量%である。該変性共役ジエン系重合体を上記範囲内で配合することでゴム組成物の耐摩耗性を維持し、優れた低発熱性を得ることができる。

さらに、変性共役ジエン系重合体の共役ジエン系モノマーの例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1,

3-ブタジエンおよび1, 3-ヘキサジエンが挙げられ、特に、1, 3-ブタジエンが好ましい。また、共重合体成分であるビニル芳香族化合物モノマーの例としては、スチレン、アルファメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンが挙げられ、特にスチレンがこのましい。

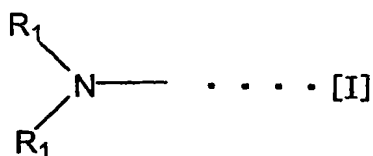
- 5 さらに、変性共役ジエン系重合体は、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体又は共役ジエンの単独重合体であってもよく、共役ジエンの単独重合体であるポリブタジエンが最も好ましい。また、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体としては、スチレン-ブタジエン共重合体がこのましく、さらに、共重合体中のスチレン含量は、10質量%以下であることが好ましい。上記、変性共役ジエン系重合体のポリブタジエン部のビニル結合量は25%以下、好ましくは
- 10 16%以下である。上記範囲内に、変性共役ジエン系重合体のスチレン含量及びブタジエン部のビニル結合量を限定することで、耐摩耗性がよく、低発熱性に優れた本発明のゴム組成物を得ることができる。

- また、変性ジエン系共重合体のガラス転移温度は、-50℃以下であることが
- 15 好ましい。

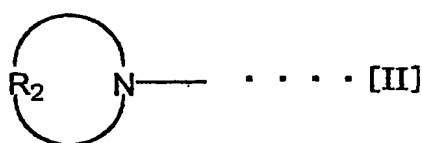
- さらに、共役ジエン系重合体に二置換アミノ基及び環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を導入する方法としては、例えば、共役ジエン系重合体に結合した2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレン基を有する有機基に環状アミノ基の中の少なくとも一つの窒素原子を介して結合させる方法（特開
- 20 2001-131227号公報に詳述されている）等もあるが、前述のリチオアミン(D)、又は該(D)と有機アルカリ金属の混合物を重合開始剤として用いて重合開始末端を環状アミノ基等で変性する方法が好ましく用いられる。

- 即ち、(D)炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを主体とする1種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、そして一般式  $(AM)_y Li(Q)_z$  ,
- 25 [式中、yは、0または約0.5から約3であり、Qは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、A

Mは、一般式 [I]



(式中、 $R_1$ は、前記に同じ) 又は一般式 [II]



5 (式中、 $R_2$ は、前記に同じ) である]

で表されるリチオアミン、又は該 (D) と (E) 有機アルカリ金属化合物の混合物を重合開始剤として用いて上記モノマーを重合させ、前記変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

上記リチオアミン (D) は、一般式 (AM) Li (Q)<sub>y</sub>

10 (式中、Qは可溶化成分であり、(AM)は置換アミノ基又は環状アミノ基であり、そしてyは0または0.5~3である) で表される。

上記 (Q) は可溶化成分であり、炭化水素、エーテル、アミンまたはそれらの混合物であってもよい。この (Q) 成分が存在すると、該開始剤が炭化水素溶媒に可溶になる。

15 また、(Q) 基には、3から約300の重合単位から成る重合度を有するジエニルもしくはビニル芳香族のポリマー類またはコポリマー類が含まれる。上記ポリマー類には、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレンおよびそれらのコポリマー類が含まれる。(Q) の他の例には、極性リガンド、例えば、テトラヒドロフラン (THF) およびテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) が含まれる。

20

該 (AM) 成分はアミノ官能基を表し、例えば、ポリマーの開始部位または頭部に組み込まれることによって、官能性の少なくとも一つの基を末端を持ったポ

リマーが合成される。

可溶成分である (Q) が、エーテルまたはアミノ化合物である場合、(Q) の存在下、無水の非プロトン溶媒、例えばシクロヘキサンなどの中で官能化剤 AM-H の溶液を製造し、次に、この溶液に同じか或は同様な溶媒中の有機リチウム化合物を添加することにより、開始剤を生じさせることができる。

この有機リチウム化合物は、一般式  $R_Li$  (式中、R は、1 から約 20 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる 25 個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される) で表される。

たとえば、代表的なアルキルとしては、n-ブチル、s-ブチル、メチル、エチル、イソプロピルなどが挙げられる。また、シクロアルキルにはシクロヘキシル、メンチルなどが挙げられ、アルケニルにはアリル、ビニルなどが好ましい例として挙げられる。

さらに、アリールおよびアラルキル基にはフェニル、ベンジル、オリゴ (スチリル) などが挙げられ、また、短鎖長ポリマー類には、適当なモノマーのオリゴマー化を有機リチウムで開始させることによって生じさせたオリゴ (ブタジエニル) 類、オリゴ (イソプレニル) 類、オリゴ (スチリル) 類などが挙げられる。in situ 法 (特開平 6-199921 号公報に記載の方法) も好適に用いられる。

有機リチウム化合物としては n-ブチルリチウムが好ましい。

また、開始剤系で必要に応じて用いる有機アルカリ金属化合物 (E) は、好適には、一般式  $R_4M$ 、 $R_5OM$ 、 $R_6C(O)OM$ 、 $R_7R_8NM$  および  $R_9SO_3M$  で表される化合物から成る群から選択され、ここで、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  および  $R_9$  の各々は、約 1 から約 12 個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール及びフェニルから成る群から選択される。この金属成分 M は、Na、K、Rb 及び Cs から成る群から選択される。好適には M は、Na ま

たはKである。

さらに、開始剤混合物は、好適には、該リチオアミン開始剤中のリチウム1当量当たり約0.5から約0.02当量から成る混合比で該有機アルカリ金属化合物(E)を含有することもできる。該(E)は、特にスチレン含量の高い目的ポリマーを得る場合に好適に用いられる。

さらにまた、該開始剤混合物では重合が不均一にならないようにする補助としてキレート剤を用いることができる。有用なキレート剤には、例えばテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、オキシラニル環状アセタール類および環状オリゴマー状オキシラニルアルカン類などが挙げられる。特に好ましくは、環状オリゴマー状オキシラニルアルカン類が挙げられ、具体例としては、2,2-ビス(テトラヒドロフリル)プロパンが挙げられる。

また、本発明のゴム組成物に用いられる変性共役ジエン系重合体の共役ジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、アルファメチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンなどが挙げられる。該変性共役ジエン系ポリマーとしては、ポリブタジエンが最も好ましく、また、該変性共役ジエン系ポリマーが、スチレン-ブタジエン共重合体の場合、スチレン/1,3-ブタジエンモノマーの好ましい質量比は、10/90~0/100の範囲である。

また、重合溶媒としては、例えば種々のヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類およびそれらの混合物などが用いられる。

さらに、優れた低発熱性を得るために、前記共役ジエン系重合体が、アミノ基からなる少なくとも1種の官能基を有し、カップリング剤 $(R_3)_2ZX_6$ から誘導される少なくとも1種の錫-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有することが好ましい。ここで、Zは、錫、または珪素であり、Zが錫であることが好ましい。

$R_3$ は、1から20個の炭素原子を有するアルキル、3から20個の炭素原子を有するシクロアルキル、6から20個の炭素原子を有するアリール、または7から20個の炭素原子を有するアラルキルである。例えば、 $R_3$ には、メチル、エチル、 $n$ -ブチル、ネオフィル、シクロヘキシル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシルなどが含まれる。

Xは塩素または臭素であり、 $a$ は0から3であり、 $b$ は1から4であるが、ここで、 $a + b = 4$ である。

好ましいカップリング剤としては、四塩化錫、 $(R_3)_3SnCl$ 、 $(R_3)_2SnCl_2$ 、 $(R_3)_3SnCl$ などが挙げられ、四塩化錫が特に好ましい。

10 また、その他の変性剤も使用することができる。好ましい変性剤としては、カルボジイミド類、 $N$ -メチルピロリジノン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類および、シッフ塩基、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

本発明のゴム組成物に用いられる一つの好適な変性ジエン系重合体は、少なくとも1種の官能基AMを含んでいるポリマーであり、ここで、AMは、アミンと有機リチウム化合物との反応生成物から誘導される。さらに、好適な変性ジエン系重合体は、この重合体がまた錫-炭素結合も有することで多官能性を示すポリマーであり、この錫-炭素結合は、例えば停止剤、カップリング剤または連結剤からなる変性剤から誘導することができる。

20 これらの上記変性剤を反応容器に加えた後、この容器を約1から約1000分間攪拌することで、重合体が錫-炭素結合を有することができる。その結果として、補強用充填材であるカーボンブラックに対してさらに大きな親和性を示し、カーボンブラックの分散性を改良し、優れた低発熱性を示す変性ジエン系重合体を得られる。

25 また、本発明のゴム組成物のゴム成分100質量部に対して(B)成分としてカーボンブラックを20質量部以上配合することが必要であり、さらに、30～

70質量部配合することが好ましい。カーボンブラック量を上記範囲にすることで、ゴム組成物の優れた低発熱性と耐摩耗性のバランスを取ることができる。

(B) 成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $70\text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。カーボンブラックの窒素吸着比表面積を上記範囲にすることでゴム組成物の耐摩耗性を確保することができる。

カーボンブラックとしては、HAF ( $N_2SA: 83\text{ m}^2/\text{g}$ )、ISAF ( $N_2SA: 111\text{ m}^2/\text{g}$ )、SAF ( $N_2SA: 126\text{ m}^2/\text{g}$ ) が好ましく、ISAF 及び SAF が特に好ましい。

さらに、本発明のゴム組成物のゴム成分100質量部に対して、(C) 成分の多環芳香族化合物 (PCA) が1.0質量部以下である必要がある。好ましくは、0.5質量部以下であり、最も好ましくは0質量部である。

軟化剤の配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して15質量部以下が好ましく、さらに好ましくは、0~10質量部である。

本発明のゴム組成物は、低発熱性と耐摩耗性を高度にバランスさせる必要があり、耐摩耗性確保のためには、補強性の強い、例えば、ISAF 及び SAF クラスのカーボンを使用することが好ましいが、カーボンブラックの粒径が小さいほど、均一に分散させることは難しい。

その一つの改良手段として、本発明のゴム組成物は、重合体の末端にアミノ基からなる官能基、さらに、重合体の分子鎖中にまたは末端に、アミノ基とは異なる錫-炭素結合を有する、多官能性である変性ポリブタジエンを用いることでカーボンブラックとの親和性を高め、カーボンブラックの分散を改良することで、低発熱性と耐摩耗性の両立を図ることができるが、更なる分散及び、作業性の改良のためには、軟化剤を配合することがしばしば行われる。

しかしながら、軟化剤中に含まれる多環芳香族化合物 (PCA) は、上記ゴム組成物の混練中に、ラジカルトラップ剤として働き、上記官能基からなる活性部位をマスクするために、折角の分散を改良する効果が損なわれる可能性がある。

そのため、軟化剤中の多環芳香族化合物（PCA）は、できるだけ少ない方が好ましい。

そこで、軟化剤からPCA成分を除去する方法としては、選択的に溶剤抽出する方法、水素化処理による方法などの二次的処理が行われる。前述の理由により

5 軟化剤を使用する場合は、PCA成分の低い軟化剤を使用することで、カーボンブラックの分散を損なうことなく、低発熱性に優れた、高耐摩耗性のゴム組成物を得ることができる。

さらに、本発明のゴム組成物において、変性ジエン系重合体を含むゴム成分中の他のゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含むことが好ましい。さらに好ましくは40質量%以上である。

10

天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを20質量%以上含むことで、ゴム組成物の、作業性、破壊特性及び低発熱性を改良し、耐摩耗性の低下を抑制する。

なお、性能バランス面からみて天然ゴムが好ましい。さらに、変性ポリブタジエンゴムと天然ゴムとのブレンド系では、カーボンブラックが変性ポリブタジエン中に多く分配されるために、カーボンブラックの分散改良効果がより一層顕著に現れる。

15

また、本発明のゴム組成物の効果を損なわない範囲で、ゴム組成物中にスチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム及びブチルゴムなどの他のゴム成分を加えても良い、これらは

20 単独でもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明のタイヤに用いられるゴム組成物には、必要に応じて他のゴム配合剤、例えば硫黄、加硫促進剤、老化防止剤などを適宜配合できる。

さらに、本発明のゴム組成物の加硫後のアセトン-クロロホルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20質量%以下であることが好ましい。加硫後のアセトン-クロロホルム抽出分が上記範囲を満足する事で、耐摩耗性および低発熱性の優れたゴム組成物を得ることができる。

25

本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、本発明のタイヤ用部材として、タイヤトレッド部（キャップトレッドおよび／またはアンダートレッド）、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用部材として用いることができるが、特に耐摩耗性と

5 低発熱性を高度にバランスさせた本発明の重荷重用タイヤのトレッド部（キャップトレッドおよび／またはアンダートレッド）のゴム組成物として好適に使用される。

本発明のタイヤは、ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させたゴム組成物が、未加硫

10 の段階で各タイヤ用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明のタイヤは、発熱性に優れ、かつ耐摩耗性を著しく改善することができる。

15 また、本発明のタイヤは、その内部に空気や窒素などの気体を充填して用いることができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### <実施例>

20 なお、各種測定は下記の方法に従って行った。

#### <共役ジエン系重合体の物性>

##### (1) 重合体のミクロ構造

共役ジエンユニットにおけるビニル結合量(1, 2-結合)及びスチレン含量は、<sup>1</sup>H-NMR（日本電子製 Alpha 400 MHz NMR 装置、CDCl<sub>3</sub>）

25 中）スペクトルにおける積分比より求めた。評価結果を第1表に示す。

##### (2) 重合体のカップリング効率(%)

カップリング効率については、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）より得られるデータのうちで高分子量側のピークの面積比率を用いた。評価結果を第1表に示す。

〈加硫ゴムの性能〉

5 (1)  $\tan \delta$

RHEOMETRICS社製、Aresを用いて50℃における $\tan \delta$ を測定した。コントロールゴム組成物を100とした場合の指数を示し、数値が小さいほど低 $\tan \delta$ （低発熱性）であることを示す。ここで、コントロールゴム組成物としては、第2表では比較例1、第3表では比較例4、第4表では比較例8、

10 第5表では比較例9を用いた。評価結果を第2表～第5表に示す。

(2) 耐摩耗性

ランボーン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し以下の式により算出した。  
耐摩耗性 = [(コントロールゴム組成物試験片の重量損失) / (供試験片の重量損失)] × 100

15 すなわち、コントロールゴム組成物を100としたときの供試験片の摩耗のしにくさを示し、数字が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。ここで、コントロールゴム組成物としては、 $\tan \delta$ 同様、第2表では比較例1、第3表では比較例4、第4表では比較例8、第5表では比較例9を用いた。評価結果を第2表～第5表に示す。

20 (3) アセトン・クロロフォルム抽出法

JISK6350に準拠した。評価結果を第2表～第5表に示す。

製造例1. (重合体Aの製造方法) 無変性 H-H

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー50g、2,2-ジテトラヒドロフ  
25 リルプロパン0.0057mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.57mmolのn-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、攪拌装置を備

えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系にさらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマーAを得た。ブタジエン部のビニル結合量  
5 14%、カップリング効率は0%であった。

#### 重合例2. (重合体Bの製造方法) 変性 N-H

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー50g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0057mmolおよびヘキサメチレンイミン0.513mmol  
10 o1をそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.57mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系にさらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、さらに、常法に従い乾燥すること  
15 によりポリマーBを得た。ブタジエン部のビニル結合量14%、カップリング効率は1%であった。

#### 重合例3. (重合体Cの製造方法) 変性 H-Sn

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー50g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0057mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに  
20 0.57mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化錫0.100mmolをシクロヘキサン溶液として加え50℃において30分攪拌した。その後さらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール(BHT)のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止  
25 をおこない、さらに、常法に従い乾燥することによりポリマーCを得た。ブタジ

エン部のビニル結合量 14%、カップリング効率は 69%であった。

重合例 4. (重合体 D の製造方法) 変性 N-S n

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサ  
 5 リルプロパン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 50 g、2, 2-ジテトラヒドロフ  
 リルプロパン 0.0057 mmol、およびヘキサメチレンイミン 0.513 m  
 mol をそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0.57 mmol の  
 n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50℃ 温水浴中  
 で 4.5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に  
 10 四塩化錫 0.100 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50℃ において 3  
 0 分攪拌した。その後さらに、2, 6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール (BHT)  
 のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、さらに、  
 常法に従い乾燥することによりポリマー D を得た。ブタジエン部のビニル結合量  
 14%、カップリング効率は 65% であった。

15

第 1 表

重合体	A	B	C	D	E
ビニル結合量 (%)	14	14	14	14	2
ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> )	-95	-95	-95	-95	-104
カップリング効率 (%)	0	1	69	65	0

次に、第 2 表～第 5 表に示す種類と量からなるゴム成分 100 質量部に対し、  
 カーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤 6C、亜鉛華、加硫促進  
 剤 CZ、硫黄を配合してゴム組成物を調製した。

20

これらの未加硫ゴム組成物を 150℃ で 30 分間加硫して得た加硫ゴム組成物  
 について、発熱性能、耐摩耗性、アセトン・クロロフォルム抽出量について前記

の方法により評価した。

第2表

	比較例1	実施例1	比較例2	実施例2	比較例3
天然ゴム	50	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)					
ポリマー A	50				
ポリマー B		50			
ポリマー C			50		
ポリマー D				50	
ポリマー E					50
カーボンブラック	50	50	50	50	50
軟化剤A	0	0	0	0	0
軟化剤B	0	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2	2
老化防止剤6c	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤CZ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1	1
PCA量	0	0	0	0	0
Tan $\delta$	100	83	95	70	107
未変性対比向上幅	0	17	5	30	-7
耐摩耗性	100	109	104	112	129
アセトンクロロホルム抽出分(%)	4	4	4	4	4

- \* 1. ポリマー E : 高シスーポリブタジエン、宇部興産 (株) 社製、商品名 [150L]
- \* 2. カーボンブラック : ISAF ( $N_2SA : 111 m^2/g$ )
- \* 3. 軟化剤 A : PCA 含有量 21.4 質量%
- 5 \* 4. 軟化剤 B : PCA 含有量 2.5 質量%
- \* 5. 老化防止剤 6C : N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェレンジアミン
- \* 6. 促進剤 CZ : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド
- 10 注) 第 2 表中のカーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華、促進剤及び硫黄のそれぞれの欄に記載されている数値は、ゴム成分 100 質量部に対する質量部の値。

#### 比較例 1～3 及び実施例 1～2

- 第 2 表に示すように、ゴム組成物中に少なくとも一つの特定のアミノ基からなる官能基を有する低シスーポリブタジエンゴム (実施例 1) 及び特定のアミノ基からなる官能基と錫-炭素結合を分子末端又は鎖中に有する多官能性低シスーポリブタジエンゴム (実施例 2) と充填剤として高級カーボンブラックを配合することにより未変性の低シスーポリブタジエンゴムに比べ耐摩耗性を改良し、特に、低発熱性が大幅に改良されており、特に実施例 2 の改良効果は優れている。

第3表

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50			
ポリマー B		50		
ポリマー C			50	
ポリマー D				50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤A	10	10	10	10
軟化剤B	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤 6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量 (質量部)	2.1	2.1	2.1	2.1
Tan $\delta$	100	94	97	78
未変性対比向上幅	0	6	3	22
耐摩耗性	100	103	103	109
アセトンクロロホルム抽出分(%)	9	9	9	9

比較例 4～7

上記比較例は、第2表に記載されているゴム組成物に対して、さらにPCAを2.1質量部（軟化剤Aを10重量部）配合したものであり、第3表に示すように軟化剤の添加によりTan $\delta$ を下げる効果が薄れていることがわかる。

5

第4表

	比較例1	実施例1	比較例8	実施例3
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50		50	
ポリマー B		50		50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤A	0	0	3.5	3.5
軟化剤B	0	0	0	0
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量(質量部)	0	0	0.75	0.75
Tan $\delta$	100	83	100	84
未変性対比向上幅	0	17	0	16
耐摩耗性	100	109	100	107
アセトニトロフォルム抽出分(%)	4	4	6	6

第5表

	比較例1	実施例1	比較例9	実施例4
天然ゴム	50	50	50	50
(ポリブタジエンゴム)				
ポリマー A	50		50	
ポリマー B		50		50
カーボンブラック	50	50	50	50
軟化剤A	0	0	0	0
軟化剤B	0	0	10	10
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤6c	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5
促進剤CZ	1.4	1.4	1.4	1.4
硫黄	1	1	1	1
PCA量(質量部)	0	0	0.25	0.25
Tan $\delta$	100	83	100	83
未変性対比向上幅	0	17	0	17
耐摩耗性	100	109	100	104
アセトン-クロロホルム抽出分(%)	4	4	9	9

比較例 8 ～ 9 及び実施例 3 ～ 4

第 4 表、第 5 表に示すように、 $\tan \delta$  を下げる効果については、PCA の配合量が 1.0 質量部未満の場合は、ほとんど遜色がないことがわかる。

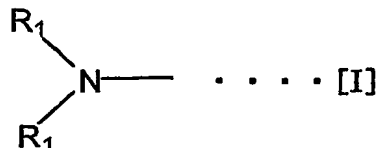
5 産業上の利用可能性

本発明のゴム組成物は、重合体の末端にアミノ基からなる官能基、さらに、重合体の分子鎖中または末端に、アミノ基とは異なる錫-炭素結合を有する、多官能性変性ポリブタジエンを用いることで高級カーボンブラックとの親和性を高め、さらに軟化剤等由来の PCA 含量を低く抑制することでカーボンブラックの分散を改良し、優れた低発熱性と耐摩耗性の両立を図ることができる。

特に、上記ゴム組成物をトレッド部に適用することで発熱性に優れ、耐摩耗性の向上した重荷重用タイヤを提供することができる。

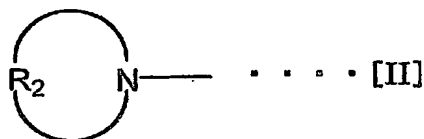
## 請 求 の 範 囲

## 1. (A) 一般式 [I]



- 5 (式中、各々の  $R_1$  は、独立して、1～12の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基を示す。)

で表される置換アミノ基、及び一般式 [II]



- 10 (式中、 $R_2$  は、3～16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、オキシまたはN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す。)
- で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基を有するポリマー鎖を含む共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分100質量部に対して、(B) カーボンブラックを20質量部以上および
- (C) 多環芳香族化合物 (PCA) が、1.0質量部以下であることを特徴とする変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物。
- 15

2. 前記共役ジエン系重合体が、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体またはブタジエンの単独重合体である請求項1記載のゴム組成物。
3. ブタジエン部のビニル結合量が、25%以下である請求項2記載のゴム組成物。
- 20 4. 共重合体成分であるビニル芳香族化合物の結合量が、10質量%以下である請求項2又は3記載のゴム組成物。
5. 共重合体成分であるビニル芳香族化合物が、スチレンである請求項2～4

のいずれかに記載のゴム組成物。

6. 共役ジェン系重合体がポリブタジエンである請求項2又は3記載のゴム組成物。

7. 共役ジエン系重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）が、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下である請  
5 求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物。

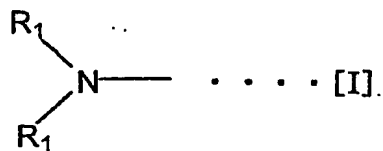
8. 前記 [I] 式の  $R_1$  が、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル又はイソブチルである請求項 1～7 のいずれかに記載のゴム組成物。

9. 前記〔II〕式の $R_2$ が、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン又はヘキサデカメチレンである請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物。

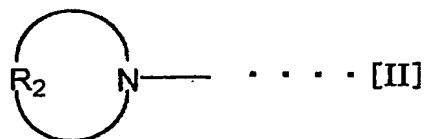
10. (D) 炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを主体とする1種以上のアニオン重合可能モノマー類の溶液を生じさせ、

そして一般式 (AM)  $L_i(Q)_v$

- 15 [式中、yは、0または約0.5から3であり、Qは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、AMは、一般式 [I]



(式中、 $R_1$  は、前記に同じ) 又は一般式 [II]



(式中、 $R_2$ は、前記に同じ)である]

で表されるリチオアミン、又は前記 (D) と (E) 有機アルカリ金属化合物

の混合物を主たる重合開始剤として用いて上記モノマーを重合させ、前記共役ジエン系重合体とした請求項 1～9 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 1. さらに、前記共役ジエン系重合体が、カップリング剤  $(R_3)_a Z X_b$

[ここで、Z は錫またはケイ素であり、 $R_3$  は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルキル、3 から 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル、6 から 20 個の炭素原子を有するアリール、および 7 から 20 個の炭素原子を有するアラルキルから成る群から選択され、X は塩素または臭素であり、a は 0 から 3 であり、b は 1 から 4 であるが、ここで、 $a + b = 4$  である] から誘導される少なくとも 1 種の錫-炭素結合またはケイ素-炭素結合を有する請求項 1～10 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 2. 前記共役ジエン系共重合体を含むゴム成分 100 質量部中に、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを 20 質量%以上含む請求項 1～11 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 3. 前記 (B) 成分であるカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2 S A$ ) が  $70 m^2/g$  以上である請求項 1～12 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 4. 前記 (C) 成分である PCA が軟化剤由来のものである請求項 1～13 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 5. 加硫後のゴム組成物のアセトン-クロロホルム抽出分が、前記加硫ゴム組成物の質量に対して、20 質量%以下である請求項 1～14 のいずれかに記載のゴム組成物。

1 6. 請求項 1～15 のいずれかに記載のゴム組成物を適用したことを特徴とするタイヤ。

1 7. 前記ゴム組成物をトレッドに適用した請求項 16 記載のタイヤ。

1 8. 前記タイヤが重荷重用タイヤである請求項 16 又は 17 記載のタイヤ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003760

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/06, B60C1/00, C08K3/04, C08K5/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00-9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/45697 A1 (CONTINENTAL AG.), 18 April, 2002 (18.04.02), Claims 1, 20 & JP 2002-88192 A Column 1, lines 2 to 17; column 2, lines 1 to 3 & EP 1179560 A1	1-18
A	EP 1188789 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.), 20 March, 2002 (20.03.02), Page 5, lines 7 to 8; page 6, lines 5 to 28; page 7, line 58; page 16, lines 20 to 33 & JP 2000-281835 A Column 1, lines 2 to 10; column 4, lines 32 to 35; column 5, lines 28 to 29; column 6, lines 31 to column 7, line 17; column 9, lines 21 to 22; column 15, lines 34 to 38 & WO 00/58397 A1 & US 6602942 B1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 April, 2004 (07.04.04)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003760

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 590490 A1 (BRIDGESTONE CORP.), 06 April, 1994 (06.04.94), Page 29, lines 23 to 52 & JP 7-53616 A Column 2, lines 1 to 37 & US 5332810 A                      & US 5552473 A & US 5616704 A                      & EP 626278 A1 & EP 709408 A1                      & EP 742232 A2	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 9/06、B60C 1/00、C08K 3/04、C08K 5/17

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 9/00- 9/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/45697 A1 (CONTINENTAL AKTIENGESELLSH AFT)、2002.04.18、請求項1、請求項20 & JP 2002-88192 A、第1欄第2-17行、第2欄 第1-3行 & EP 1179560 A1	1-18
A	EP 1188789 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2002.03.20、第5頁第7-8行、第6頁第5-28行、 第7頁第58行、第16頁第20-33行 & JP 2000-281835 A、第1欄第2-10行、第4	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2004

国際調査報告の発送日

27.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>欄第32-35行、第5欄第28-29行、第6欄第31行-第7 欄第17行、第9欄第21-22行、第15欄第34-38行 &amp;WO 00/58397 A1 &amp;US 6602942 B1</p> <p>EP 590490 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 1994. 04. 06、第29頁第23-52行 &amp;JP 7-53616 A、第2欄第1-37行 &amp;US 5332810 A &amp;US 5552473 A &amp;US 5616704 A &amp;EP 626278 A1 &amp;EP 709408 A1 &amp;EP 742232 A2</p>	1-18